

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-506772

(P2004-506772A)

(43) 公表日 平成16年3月4日 (2004.3.4)

(51) Int. Cl.⁷

C08L 59/00

C08J 5/00

C08K 3/26

C08K 5/09

F I

C08L 59/00

C08J 5/00

C08K 3/26

C08K 5/09

テーマコード (参考)

4F071

4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2002-519560 (P2002-519560)
 (86) (22) 出願日 平成12年8月17日 (2000.8.17)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年2月17日 (2003.2.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2000/022531
 (87) 国際公開番号 W02002/014429
 (87) 国際公開日 平成14年2月21日 (2002.2.21)
 (81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), O A (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, E E, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, U G, US, UZ, VN, YU, ZW

(71) 出願人 390023674

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニーE. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANYアメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ
ントン、マーケット・ストリート 100
7

(74) 代理人 100077481

弁理士 谷 義一

(74) 代理人 100088915

弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強化された高弾性ポリアセタール

(57) 【要約】

鉱物充填材を含有する、剛性および耐衝撃性の望ましい組合せを示す成形物品のポリアセタール組成物を形成するための組成および方法。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオキシメチレンおよび隣接するメチレン単位を有するオキシアリキレン基を含む繰返し単位を 10 モル%まで含むポリアセタールポリマー、約 0.1 から約 3.5 マイクロメートル未満の範囲の球相当平均直径を有し、5 以下のアスペクト比を有する鉱物充填材約 1 体積%～30 体積%、並びに前記鉱物充填材の重量で少なくとも約 0.5 質量%の濃度での飽和有機酸、その塩、またはそれらの混合物を含むことを特徴とする組成物。

【請求項 2】

前記組成物が鉱物充填材を約 5～20 体積%含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記組成物が鉱物充填材を約 10～20 体積%含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記球相当平均直径が約 0.5～約 2 マイクロメートルであることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記飽和有機酸、その塩、またはそれらの混合物の濃度が約 0.5～4%の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記飽和有機酸、その塩、またはそれらの混合物が 1 種以上の飽和脂肪酸、その塩、またはそれらの混合物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記飽和脂肪酸がステアリン酸であることを特徴とする請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記飽和有機酸が前記充填材の重量基準で約 2 質量%の濃度でのステアリン酸であることを特徴とする請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記無機充填材が炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 10】

隣接したメチレン単位を有するオキシアリキレン基を含む前記繰返し単位がエチレンオキシド繰返し単位であることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記ポリアセタールポリマーがポリオキシメチレンホモポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 12】

請求項 1 の組成物を含むことを特徴とする造形品。

【請求項 13】

組成物を形成するための方法であって、ポリオキシメチレンおよび隣接するメチレン単位を有するオキシアリキレン基を含む繰返し単位を 10 モル%まで含むポリアセタールポリマーを、約 0.1 から約 3.5 マイクロメートルの範囲の球相当平均直径を有し、5 未満のアスペクト比を有する鉱物充填材、および前記鉱物充填材の重量で少なくとも約 0.5 質量%の濃度での飽和有機酸、その塩、またはそれらの混合物と組み合わせる工程であり、かつ前記鉱物充填材および前記ポリアセタールが次式

$$W_f / W_p = [VF / (1 - VF)] \cdot D_f / D_p$$

(式中、 W_f は前記充填材の重量であり、 W_p は前記ポリマーの重量であり、 VF は約 0.01～0.3 の範囲内の充填材の望ましい体積分率であり、 D_f は前記充填材の密度であり、そして D_p は前記ポリマーの密度である。) により与えられる重量比で組み合わせられる工程と、

前記ポリアセタールの融点より上の温度に組合せ物を加熱して熔融組成物を形成する工程

(3)

と、
前記熔融組成物を混合して均質な熔融物を提供する工程と、
前記熔融組成物を冷却する工程と
を含むことを特徴とする方法。

【請求項14】

VFが約0.10～0.20の範囲にあることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記球相当平均直径が約0.5～2マイクロメートルであることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項16】

前記飽和有機酸、その塩、またはそれらの混合物が飽和脂肪酸、その塩、またはそれらの混合物を含むことを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項17】

前記飽和有機酸が前記充填材の重量基準で約2質量%の濃度でのステアリン酸であることを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項18】

前記飽和脂肪酸がステアリン酸であることを特徴とする請求項16に記載の方法。

【請求項19】

前記無機充填材が炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項20】

隣接するメチレン単位を有するオキシアルキレン基を含む前記繰返し単位がエチレンオキシド単位であることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項21】

前記ポリアセタールポリマーがポリオキシメチレンホモポリマーであることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、剛性と耐衝撃性の望ましい組合せを示す成形物品用のポリアセタール組成物に関する。より具体的には、本発明は、ポリアセタールと鉱物充填材とを含む組成物に関する。

【0002】

(発明の技術的背景)

ポリアセタールは、当技術において周知であり、主としてポリオキシメチレンホモポリマーおよび共重合体の形態で広範囲にわたって商業的に利用されている。ポリオキシメチレンホモポリマーは一般に、ホルムアルデヒドまたはトリオキサン（ホルムアルデヒドの環状エーテル形態）を重合させることによって形成される。共重合体は一般に、ホルムアルデヒドをエチレンオキシドまたは1,3-ジオキサランのようないろいろな環状エーテルと化合させて、互いに直接隣接する2以上のメチレン基を有するポリマー鎖を形成することによって形成され、それによってホモポリマーのそれを超えて熱安定性を改善する。例えば、米国特許第2,768,994号、米国特許第3,027,352号を参照のこと。

【0003】

ポリアセタールホモポリマーおよび共重合体は、利用可能な特性のスペクトルを拡大するために、いろいろな方法で改質されてきた。代表的なものは、表1に示されるような、DuPontから入手可能な、Delrin（登録商標）ホモポリマーの改質種である。表1は、未改質ポリアセタールホモポリマーからは得られない剛性と靱性との組合せを提供するために改質されてきたポリアセタールホモポリマーの商業的に入手可能なグレードを示す。剛性はASTM D790に従って測定される曲げ弾性率によって示され、靱性はASTM D256に従って測定されるノッチ付きアイゾッド（Izod）耐衝撃性によ

(4)

って示される。

【0004】

【表1】

| <p style="text-align: center;">表1 商業的ポリアセタールホモポリマー樹脂の特性</p> | | | |
|---|-------|-----------------------------------|--|
| DelrinR樹脂 | 説明 | 曲げ弾性率 (ASTM D790) MPa (Ksi) | Izod 耐衝撃性 (ASTM D256) J/m(ft·lbs/in) |
| 500 | 未改質 | 3110 (450) | 76 (1.4) |
| 500T | 強化 | 2250 (330) | 128 (2.4) |
| 100ST | 強化 | 1130 (160) | 840 (16) |
| 525GR | ガラス強化 | 8000 (1160) | 96 (1.8) |

【0005】

引き続き表1を参照して、短いガラス繊維をポリアセタール樹脂組成物にブレンドすること（例えば、Delrin（登録商標）525GR）は、Delrin（登録商標）500よりも、靱性において約130%改善、そして剛性において約300%増加を与える。しかしながら、ガラス繊維は、得られた樹脂の成形性を顕著に低下させ、特性異方性、収縮むら、および部分的な反りをもたらすかもしれない。鉱物充填材は、剛性においてポリアセタール樹脂に同様な改善を与えるが、たとえ加工性および製品等方性がガラス含有組成物よりも改善されても、普通は、靱性の低下を与える。

【0006】

当技術において、鉱物質充填ポリオレフィン組成物中に脂肪酸、特にステアリン酸を練り込むことが知られている。例えば、Anckerらへの米国特許第4,795,768号は、2質量%のイソステアリン酸で前処理された50質量%の3.5 μ m CaCO₃充填材入り高密度ポリエチレンからなる組成物を開示している。アイゾッド衝撃は無充填のポリマーに対して約8%だけ減少したが、曲げ弾性率は約150%だけ増加した。

【0007】

Orange, 10th Int. Conf. Deformation, Yield, and Fracture of Polymers（第10回高分子材料の変形、降伏および破壊に関する会議）、Inst. of Mat., pp. 502ff（1997）は、両方ともステアリン酸処理したおよび未処理の0.1 μ mおよび2 μ mのCaCO₃10体積%を含有する充填材入りポリプロピレン組成物を開示している。ステアリン酸処理充填材を含有する組成物は、無充填のポリマーよりも高い破壊靱性と幾分高い剛性を示した。2 μ mの未処理充填材を含有する組成物は処理組成物に似ていたが、0.1 μ mの未処理充填材を含有するものは、破壊靱性において50%減少および剛性において約45%増加を示した。

【0008】

Suetsugu, The Polymer Processing Society, (1990) は、30質量%のステアリン酸処理した4.3 μ mのCaCO₃を含有する高分子量ポリプロピレン組成物において230%のノッチ付きアイゾッド耐衝撃性の増加を開示している。

【0009】

鉱物粒子との相互作用における飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸との間の相違は、Ottewillら, J. Oil Colour Chemists Assn, 50:844（197）に開示されている。

【0010】

(5)

C. Keith RiewおよびAnthony J. Kinloch編のToughened Plastics I (強化プラスチックI), American Chemical Society, Washington, 1993において、Flexmanは、ポリアセタールの破壊力学がポリアミドのそれとはかなり異なることを示している。

【0011】

(発明の概要)

本発明の一態様において、隣接するメチレン単位を有するオキシアルキレン基を含む繰返し単位を10モル%まで含むポリオキシメチレンポリマー、約0.1〜約3.5マイクロメートル未満の範囲の球相当平均直径を有し、5以下のアスペクト比(充填材粒子の最大寸法と最小寸法との平均の比)を有する鉱物充填材約1体積%〜30体積%、ならびに鉱物充填材の少なくとも約0.5質量%の濃度での飽和有機酸、その塩、またはそれらの混合物を含む組成物が提供される。

【0012】

別の態様において、本発明は、組成物を形成するための方法であって、隣接するメチレン単位を有するオキシアルキレン基を含む繰返し単位を10モル%まで含むポリオキシメチレンポリマーを、約0.1〜約3.5マイクロメートルの範囲の球相当平均直径を有し、5未満のアスペクト比を有する鉱物充填材、および鉱物充填材の少なくとも約0.5質量%の濃度での飽和有機酸、その塩、またはそれらの混合物と組み合わせる工程であり、かつ鉱物充填材およびポリアセタールが次式

$$W_f/W_p = [VF / (1 - VF)] \cdot D_f/D_p$$

(式中、 W_f は充填材の重量であり、 W_p はポリマーの重量であり、 VF は、約0.01〜0.3の範囲の、充填材の望ましい体積分率であり、 D_f は充填材の密度であり、 D_p はポリマーの密度である。)により与えられる重量比で組み合わせられる工程と、

ポリアセタールの融点を超える温度に組合せ物を加熱して熔融組成物を形成する工程と、

熔融組成物を混合して均質な熔融物を提供する工程と、

熔融組成物を冷却する工程と

を含む、方法に関する。

【0013】

(詳細な説明)

本発明は、ポリアセタールと鉱物充填材とを含む組成物中に飽和有機酸、その塩、またはそれらの混合物を練り込むことによって、無充填のポリマーおよび当技術の衝撃改質剤を含有する充填材入りポリマーよりも特性の改善をもたらすものである。本発明は、一定のまたは増加した靱性で未改質樹脂よりも剛性を増加させる。

【0014】

ポリアセタールホモポリマー、および2以上のアルデヒドまたは環状エーテルモノマーから形成された共重合体は、核剤を添加されてきた、着色されてきた、および当技術において共通の慣例に従って他のやり方で改質されてきたものをはじめとする本発明の実施に好適である。本発明のポリアセタールは、安定剤、酸化防止剤、離型剤、滑剤、ガラス繊維、カーボンブラック、可塑剤、顔料、および当技術で共通して使用される他の周知の添加剤をはじめとする、靱性または剛性に影響するかもしれない、少量の、典型的には5質量%未満の共通の添加剤を含んでもよい。

【0015】

本発明の実施にとって好ましいポリアセタールは、ポリオキシメチレンホモポリマー、または隣接するメチレン基を有するアルキレン基繰返し単位10モル%までを含むその共重合体を含む。好ましい共重合体は、当技術の教えるところに従って、ホルムアルデヒドまたはトリオキサンを、2〜12個の炭素原子を有する環状エーテル、好ましくは1,3-ジオキソランと共重合させることによって形成されるものを含む。好ましくは、前記アルキレン基繰返し単位は、全ポリマーの5モル%以下、最も好ましくは2モル%以下に相当する。好ましいポリオキシメチレン共重合体は、ポリマーに組み込まれたエチレンオキシドの量が約2重量パーセントであるホルムアルデヒドとエチレンオキシドとの二成分が

(6)

リマー (dipolymer) である。本発明の組成物に使用するための好ましいポリオキシメチレンホモポリマーおよび共重合体は、約20,000から100,000、より好ましくは20,000から80,000、最も好ましくは25,000から70,000の数平均分子量を持ったものであり、その末端ヒドロキシル基が化学反応によってエンドキャップされてエステルまたはエーテル基、好ましくは、前掲引用書中の米国特許第2,768,994号中の教示に従ってそれぞれ、アセテートまたはメトキシ基を形成したものである。

【0016】

本発明での使用に適切な無機充填材は、射出成形の時間-温度組合せをはじめとする典型的なポリアセタール加工条件で、顕著な排ガス発生を有さないまたはそれ自体分解しないまたはポリアセタールを分解させないものである。これらは、炭酸カルシウム；アルミナ、シリカ、および二酸化チタンのような酸化物；硫酸バリウムのような硫酸塩；チタネート；カオリン粘土および他のシリケート；水酸化マグネシウム、ならびにカーボンブラックを含むが、これらに限定されない。本発明において、約5未満のアスペクト比（充填材粒子の最大寸法と最小寸法との平均の比）は、応力集中と部分異方性とを回避する。好ましい充填材は炭酸カルシウムおよび二酸化チタンである。

【0017】

充填材粒子のサイズは相当球直径として述べられる。相当球直径とは、充填材粒子と同じ体積を有する球の直径であり、Sedigraph 5100 (Micrometrics Instrument Corporation, Norcross, GA) の使用によって測定されてもよい。Sedigraph 5100は、公知の特性を持った液体中で異なるサイズの粒子の重力に誘発される沈降速度を測定する、沈降法によって粒子サイズを測定するものである。粒子が液体中を落下する速度は、Stokesの法則によって説明される。最大粒子は最も速く落下し、一方、最小粒子は最も遅く落下する。沈降速度は、試料セルを通して検出器へと通過する低エネルギーX線の細かな平行ビームを用いて測定される。セル中のいろいろな点での粒子塊の分布は、検出器に到達するX線パルスの数に影響する。このX線パルスカウントが、所定の粒子直径でのパーセント塊として表現される粒子サイズ分布を求めるのに使用される。粒子はめったに一樣な形状を示さないで、各粒子サイズは「相当球直径」（同じ沈降速度を持った同じ材料の球の直径）として報告される。

【0018】

適切な粒子は、約0.1〜約3.5マイクロメートル未満、最も典型的には約0.5〜2マイクロメートルの範囲の相当球直径を有する。

【0019】

充填材粒子のサイズは、本発明の組成物の靱性および／または剛性特性に影響しうる。粒子は、大きすぎても小さすぎても、本発明の利点を生み出さない。適切な充填材粒子は、平均粒子サイズよりもはるかに大きい粒子が最小数であることを特に重要視して、比較的狭いサイズ分布を有する。

【0020】

本発明によって提供される改善は、約0.1μm〜約1.0μmの範囲の平均値を持った距離分布を達成することと、樹脂と充填材との間の界面を制御することと、ポリマー相の連続性を維持することとに関連すると考えられる。最近接粒子間分離は、充填材サイズと、充填材使用量と、充填材の十分な解凝集および分散の組合せとによって制御される。ポリマー／充填材界面は、十分な、しかし過剰ではない量の本発明の飽和有機酸および／または塩の使用によって制御される。ポリマー相の連続性は、充填材の体積使用量によって決定される。

【0021】

平均の最近接粒子間距離 (IPD) と、充填材サイズ d と、必要な充填材使用量 ϕ (体積分率としての) との間の関係は、次の方程式によって近似的に与えられる。

$$IPD = d \cdot [(\pi/6\phi)^{1/3} - 1]$$

(7)

【0022】

例えば、粒子間分離が $0.3\mu\text{m}$ であるとみなされる場合、最大粒子サイズが 0.50 未満の体積分率で $20\mu\text{m}$ を超えることができないことがそれによって分かった。しかしながら、粒子が約 50 体積%以上を占める場合、ポリマーマトリックスの連続性が危くなる。微粒子を一緒に結びつける非常に高い表面力のために達成することが非常に困難でありうる粒子を解凝集化し、均質に分散させることができるという条件で、約 0.1 マイクロメートル未満の粒子サイズでは、必要な粒子間分離範囲は、 50% よりも十分に下の体積使用量で容易に達成される。また、本発明の実施において観察される強化効果は、衝撃変形中の樹脂からの充填材粒子の効果的な剥離に依存すると考えられる。剥離する能力は粒子サイズと共に減少する。その結果、 0.1 マイクロメートルよりはるかに下の粒子サイズでは条件はもはや剥離にとって好都合ではなく、これらの粒子サイズを不適切なものにすると考えられる。

【0023】

ポリマー／充填材界面力は 1 以上の飽和有機酸またはその塩によってとりなされると考えられる。その必要量は界面面積に依存し、例えば、界面面積が大きければ大きいほど、より多くの有機酸または酸性塩が必要とされる。しかしながら、実際の量は、粒子のサイズおよび形状ならびに粒子の体積使用量に依存する。

【0024】

充填材の濃度は、充填材サイズと共に変わり、適切な範囲において増加するサイズと共に増加することが分かっている。従って、充填材サイズが範囲の上端にある場合には、充填材サイズが範囲の下端にある場合よりも高い濃度の充填材が必要である。適切な範囲は、約 1 から約 30 体積%、好ましくは約 5 から約 20 体積%、最も好ましくは約 10 から約 20 体積%である。しかしながら、当業者は、 1% 充填材使用量では、ポリアセタール組成物が剛性または耐衝撃性において最小の改善しか示さないであろうことを認めるであろう。

【0025】

およそ 30 体積%よりも大きい充填材使用量では、熔融混合の普通の方法を用いてポリマーマトリックス内の非凝集充填材の均質な分布を達成することは益々困難になる。

【0026】

適切な飽和有機酸には、 1 以上の酸素原子またはイオウ原子によって任意に置換された約 30 までの炭素原子を有する脂肪族カルボン酸が含まれる。適切な酸は 1 種または複数の脂肪族、芳香族、または官能性側鎖を任意に含有してもよい。好ましい有機酸にはステアリン酸が含まれる。ステアリン酸亜鉛などをはじめとする、適切な酸の無機塩は同等に適切である。高温で鉱物と組み合わせた有機酸はそれと塩を形成するかもしれないし、その結果、本発明の方法で混合物に添加された酸はそれの最終生成物中に存在するかもしれないしまたは存在しないかもしれないことは、当業者によって理解される。有機酸またはその塩は、充填材の重量基準で少なくとも 0.5 質量%の濃度で存在する。有機酸の濃度に特定の上限はないが、本発明の一実施態様では、有機酸またはその塩の濃度は充填材の重量基準で約 0.5 から約 4 質量%の範囲にある。

【0027】

本発明の組成物中の酸または酸性塩の有用な濃度は、酸または塩が鉱物充填材表面の実質的にすべての上に単分子層を形成する濃度に一致すると考えられる。それ未満の任意の量はいずれも特性の最適組合せ未満を示し、一方、それより大きい任意の量は組成物中のポリマーの量を希釈すること以外に何の働きもしない。 $0.7\mu\text{m CaCO}_3$ の重量基準で約 2 質量%のステアリン酸の添加が最適である。

【0028】

本発明の組成物は、飽和有機酸またはその塩で充填材を被覆し、被覆充填材をポリアセタール中へ混合し、生成物をペレット化することによって形成される。飽和有機酸または塩は、ポリマーと共に加工するに先立って、別のコーティング工程で充填材に塗布されてもよいが、塗布される必要はない。当技術において公知の、有機酸または塩コーティングを

(8)

鉱物充填材に塗布するための方法では、酸または塩は適切な溶媒に溶解され、それがすべて被覆されるまで充填材と混合される。このように被覆された充填材は次に溶液から分離され、残存する溶媒は乾燥によって除去されうる。別の方法では、酸または酸性塩と、充填材とポリマーとは同時に混ぜ合わされる。混合はさらに、ポリマーと有機酸またはその塩との分散液または溶液中に充填材を分散させ、次に乾燥させることによって達成されてもよい。混合はまた、バッチミキサーまたは連続押出機のいずれかの中で、熔融物で達成されてもよい。

【0029】

好ましくは、成分は、当技術の十分に確立された方法に従って、混転、次いで押出機またはバッチミキサーへの供給によって乾式ブレンドされる。あるいはまた、成分を、例えば、減量フィーダの使用により1以上の押出機ゾーンへ別々におよび連続的に供給して、混合のすべてを押出機中で行うことができるし、または材料を同時にもしくは段階的にバッチ型の熔融ブレンダーに加えて、そこで組成物を形成してもよい。

【0030】

本発明の一実施態様において、成分は、良好な混合を確実にするために二軸スクリュウ共回転押出機中で処理される。押出物はペレット化され、次に射出成形によって部品に成形される。ペレットはまた、圧縮成形することができ、成形されたまたは押し出されたシートは複雑な形状に熱成形することができる。当技術において公知の他の方法はまた、本発明の組成物からの造形品を二次成形するのに使用されてもよい。

【0031】

それらのそれぞれの密度および充填材の目標体積分率によって決定される重量比に従ってポリアセタールポリマーと充填材とを組み合わせることが便利である。重量比は次式から決定される。

$$W_f / W_p = [VF / (1 - VF)] \cdot D_f / D_p$$

式中、 W_f は充填材の重量であり、 W_p はポリマーの重量であり、 VF は、本明細書で説明されるように約0.01～0.3の範囲の、充填材の望ましい体積分率であり、 D_f は充填材の密度であり、 D_p はポリマーの密度である。密度 D は、材料の嵩密度ではなく、真密度である。

【0032】

本発明は、それに限定することを意図されない、次の具体的な実施態様によってさらに例示される。

【0033】

(実施例)

(実施例1-3および比較例A-J)

次の例では、Celcon (登録商標) M270 ポリアセタール共重合体 (Hoechst-Celanese) を、表2に示すタイプおよび濃度の $CaCO_3$ と熔融ブレンドした。充填材はすべて Specialty Minerals Inc. から入手した。3つのステアリン酸処理充填材は同様に表面処理された。28mm共回転二軸スクリュウ押出機 (Werner & Pfleiderer, Ramsey, NJ) 中220℃のパレル温度で熔融ブレンドを行った。押出物をペレット化し、そのペレットを60℃で一晩乾燥した。乾燥ペレットを、水-加熱金型を装備した6オンス、150トンVan Dorn射出成形機で試験片に成形した。成形機パレル温度を220℃に設定し、金型温度を60℃に設定した。

【0034】

比較例Aでは、Celcon (登録商標) M270を充填材なしで押し出し、そして射出成形した。

【0035】

すべての組成物を、ASTM D638-95 (タイプI試験体、2インチ長さのゲージ長、1/2インチ幅、1/8インチ厚さ) に従ったヤング率の測定用のドッグボーン型引張試験片、およびASTM D790に従った曲げ試験実施とノッチ付きアイゾッド耐衝

(9)

撃性試験 (ASTM D256) での使用とに適切な曲げ試験片 (5インチ長さ、1/2インチ幅、1/8インチ厚さ) に成形した。アイゾッド試験実施のために、射出成形曲げ試験片を、2つの2~1/2インチ長さの小片、ゲート近くの「ニアエンド」と呼ばれる1つと、ゲートから遠く離れた「ファーエンド」と呼ばれる他の1つとに分けた。結果を表2に示す。

【0036】

表2のデータは、剛性および耐衝撃性の両方が約0.1~約3.5ミクロン未満の範囲内の充填材粒子で同時に強化されたことを示す。表2は、この範囲より下の0.07 μ m、および3.5 μ mの充填材サイズでアイゾッド値が増加しなかったことを示す。さらに加えて、被覆されていないAlbafil (登録商標) ではアイゾッド値は増加しなかった。

【0037】

【表2】

表2

| | Celcon®M270 中 の充填材 | ステアリン酸 被覆? | 平均粒子 サイズ (マイクロン) | 体積% | Izod 衝撃 (J/m) ニアエンド | Izod 衝撃 (J/m) ファアエンド | ヤング率 (MPa) | 曲げ弾性率 (MPa) |
|-------|-----------------------|---------------|------------------------|-----|---------------------------|----------------------------|---------------|----------------|
| 比較例 A | | | | 0 | 52.3 | 52.3 | 2852 | 2770 |
| 比較例 B | Ultra-Pflex® | あり | 0.07 | 5 | 46.5 | 52.3 | | |
| 比較例 C | Ultra-Pflex® | あり | 0.07 | 10 | 32.0 | 32.0 | | |
| 比較例 D | Ultra-Pflex® | あり | 0.07 | 20 | 32.0 | 32.0 | | |
| 実施例 1 | Super-Pflex®200 | あり | 0.7 | 5 | 52.3 | 50.7 | 3094 | 3094 |
| 実施例 2 | Super-Pflex®200 | あり | 0.7 | 10 | 56.6 | 53.9 | 3734 | 3280 |
| 実施例 3 | Super-Pflex®200 | あり | 0.7 | 20 | 50.7 | 50.7 | 4368 | 3996 |
| 比較例 E | Albafil | なし | 0.7 | 5 | 46.5 | 50.7 | | (10) |
| 比較例 F | Albafil | なし | 0.7 | 10 | 46.5 | 46.5 | | |
| 比較例 G | Hi-Pflex®100 | あり | 3.5 | 5 | 49.7 | 46.5 | | |
| 比較例 H | Hi-Pflex®100 | あり | 3.5 | 10 | 48.1 | 49.7 | | |
| 比較例 I | Hi-Pflex®100 | あり | 3.5 | 20 | 33.6 | 33.6 | | |
| 比較例 J | Hi-Pflex®100 | あり | 3.5 | 25 | 32.0 | 32.0 | | |

【0038】

(実施例4、5および比較例K、L)

押出機が30mm二軸スクルー押出機であることを除いては、実施例1～3のやり方で、Delrin（登録商標）500Pポリオキシメチレンホモポリマーを加工した。ASTM D790に従って曲げ弾性率を測定した。曲げ試験片心板のみをアイゾット試験に使用した。結果を表3に示す。

【0039】

【表3】

(11)

表 3 : ポリオキシメチレンホモポリマー

| 例 | 充填材 | ステアリン 酸被覆 | 重量 % | 曲げ 弾性率 (MPa) | Izod (J/m) |
|-------|----------------------|--------------|---------|--------------------|---------------|
| 比較例 K | | | | 2917 | 80.1 |
| 実施例 4 | Super- Pflex® 200 | あり | 10 | 3028 | 85.4 |
| 比較例 L | | | | 3117 | 69.4 |
| 実施例 5 | Super- Pflex® 200 | あり | 10 | 3166 | 85.4 |

【0040】

(実施例 6～9 および 比較例 M、N)

樹脂が商業的に入手可能な 1 モル%のエチレンオキシド繰返し単位を組み込んだポリオキシメチレンの共重合体であることを除いては、実施例 4 の方法を用いた。前記樹脂は、ASTM D 5296-92 に概説された、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒として使用する一般的手順に従ったゲル浸透クロマトグラフィーによって測定されるように、28,300 ダルトン (Da) の数平均分子量と 99,200 Da の重量平均分子量とによって特徴づけられる。結果を表 4 に示す。

【0041】

【表 4】

表 4 ポリアセタール共重合体

| 例 | 充填材 | ステアリン 酸被覆 | 重量 % | 曲げ 弾性率 (MPa) | Izod (J/m) |
|-------|----------------------|--------------|---------|--------------------|---------------|
| 比較例 M | | | | 2352 | 69.4 |
| 実施例 6 | Super- Pflex® 200 | あり | 10 | 2621 | 74.8 |
| 実施例 7 | Super- Pflex® 200 | あり | 20 | 2828 | 80.1 |
| 実施例 8 | Super- Pflex® 200 | あり | 30 | 3055 | 69.4 |
| 実施例 9 | Super- Pflex® 200 | あり | 40 | 3779 | 53.4 |
| 比較例 N | Super- Pflex® 200 | あり | 50 | 4566 | 42.7 |

(12)

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
21 February 2002 (21.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/14429 A1(51) International Patent Classification: C08L 59/00
C08K 1302, 304, 309, 306

(21) International Application Number: PCT/US02253

(22) International Filing Date: 17 August 2000 (17.08.2000)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(71) Applicant (for all designated States except US, EP, DU, JP, PT, SE, SI, SK, SL, TL, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW):
PONT DE NECHOURS AND COMPANY (US); 1097
Market Street, Wilmington, DE 19808 (US)

(81) Designated States (optional): AT, AU, BE, BR, CA, CH, CN, CU, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GR, HU, IE, IL, IN, JP, KR, KZ, LG, LI, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SI, SK, SL, TL, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW.

(84) Designated States (optional): AR, JP, KR, RU, US, UZ, ZW, European patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TA, TD), European patent (AL, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, SL, TL, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW), OAPI patent (BR, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, NG, SN, TD, TO).

Published:
— with international search report(72) Inventors; and
(73) Inventors/Applicants (for US only): WEINBERG,
Mark, Gary (US/US); 5 Chapekess Lane, Wilmington,
DE 19810 (US); FLEISHMAN, Edmund, Arthur (US/US);
10 Crestfield Road, Wilmington, DE 19810 (US)

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(74) Agent: COTREAU, William, Joseph; E.I. Du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 1097
Market Street, Wilmington, DE 19808 (US)

WO 02/14429 A1

(54) Title: IMPROVED, HIGH-MODULUS POLYACETALS

(57) Abstract: A composition and method for forming a polyacetal composition of molded articles that exhibit desirable combinations of stiffness and impact resistance, wherein the composition contains a silical filler.

(13)

WO 02/14429

PCT/US99/12531

TITLE
TOUGHENED, HIGH-MODULUS POLYACETALS

FIELD OF THE INVENTION

This invention relates to a polyacetal composition for molded articles exhibiting desirable combinations of stiffness and impact resistance. More particularly, this invention relates to a composition comprising a polyacetal and a mineral filler.

TECHNICAL BACKGROUND OF THE INVENTION

Polyacetals are well known in the art, and are in widespread commercial use, principally in the form of polyoxymethylene homopolymer and copolymers. Polyoxymethylene homopolymer is generally formed by polymerizing formaldehyde or trioxane, the cyclic ether form of formaldehyde. Copolymers are generally formed by combining formaldehyde with various cyclic ethers such as ethylene oxide or 1,3-dioxolane to form a polymer chain having two or more methylene groups directly adjacent to one another, thereby improving the thermal stability over that of the homopolymer. See for example U.S. Patent 2,768,994, U.S. Patent 3,027,352.

Polyacetal homopolymers and copolymers have been modified in various ways in order to broaden the spectrum of available properties. Representative are the modifications to Delrin® homopolymer, available from DuPont, as shown in Table 1. Table 1 shows commercially available grades of polyacetal homopolymer which have been modified in order to provide combinations of stiffness and toughness not available from unmodified polyacetal homopolymer. Stiffness is indicated by the flexural modulus determined according to ASTM D790, and toughness is indicated by notched Izod impact resistance determined according to ASTM D256.

| Table 1 Properties of Commercial Polyacetal Homopolymer Resins | | | |
|---|------------------|--|--|
| Delrin® Resin | Description | Flexural Modulus (ASTM D790) MPa (Ksi) | Izod Impact Resistance (ASTM D256) J/m (ft-lbs/in) |
| 500 | unmodified | 3110 (450) | 76 (1.4) |
| 500T | toughened | 2250 (330) | 128 (2.4) |
| 100ST | toughened | 1130 (160) | 840 (16) |
| 525GR | glass reinforced | 8000 (1160) | 96 (1.8) |

(14)

WO 02/14429

PCT/US00/22531

With continuing reference to Table 1, blending short glass fibers in a polyacetal resin composition (e.g., Delrin® 525GR) provides about 130% improvement in toughness and about a 300% increase in stiffness over the Delrin® 500. However, glass fibers significantly reduce the moldability of the resulting resin and may lead to property anisotropy, uneven shrinkage, and part warpage. Mineral fillers provide similar improvements in stiffness to the polyacetal resin but usually with a reduction in toughness, even though processability and product isotropy are improved over a glass containing composition.

It is known in the art to incorporate fatty acids, particularly stearic acid, into mineral filled polyolefin compositions. For example, U.S. Patent No. 4,795,768 to Ancker et al. discloses a composition consisting of high density polyethylene filled with 50 wt-% of a 3.5 μm CaCO_3 pre-treated with 2% by weight of isostearic acid. Izod impact was decreased by about 8% with respect to the unfilled polymer while flexural modulus was increased by about 150%.

Orange, 10th Int. Conf. Deformation, Yield, and Fracture of Polymers, Inst. of Mat., pp. 502ff, (1997) discloses filled polypropylene compositions containing 10% by volume of a 0.1 μm and 2 μm CaCO_3 both stearic acid treated and untreated. The compositions containing the stearic acid treated fillers exhibited fracture toughness higher than the unfilled polymer and somewhat higher stiffness. The composition containing the 2 μm untreated filler was similar to the treated composition, but that containing the 0.1 μm untreated filler exhibited a 50% reduction in fracture toughness and about a 45% increase in stiffness.

Suetsugu, The Polymer Processing Society, (1990), discloses an increase of notched Izod impact resistance of 230% in a high molecular weight polypropylene composition containing 30% by weight of stearic acid treated 4.3 μm CaCO_3 .

The differences between saturated and unsaturated fatty acids in their interaction with mineral particles is disclosed in Ottewill et al., *J. Oil Colour Chemists Assn.*, 50:844 (197).

Flexman in Toughened Plastics I, C. Keith Riew and Anthony J. Kinloch, editors, American Chemical Society, Washington, 1993, shows that the fracture mechanics of polyacetals differs considerably from that of polyamides.

SUMMARY OF THE INVENTION

In one aspect of the present invention, there is provided a composition comprising a polyoxymethylene polymer comprising up to 10 mol-% of repeat units comprising oxyalkylene radicals having adjacent methylene units, about 1%-30% by volume of a mineral filler having an aspect ratio (the average ratio of the largest to the smallest dimension of the filler particle) of 5 or less, the filler

(15)

W/O 02/14425

PCT/US90/22531

having an average equivalent spherical diameter in the range of about 0.1 to less than about 3.5 micrometers, and a saturated organic acid, salt thereof, or a mixture thereof, at a concentration of at least about 0.5% by weight of the mineral filler.

In another aspect, the invention relates to a process for forming a composition, comprising the steps of combining a polyoxymethylene polymer comprising up to 10 mol-% of repeat units comprising oxymethylene radicals having adjacent methylene units, with a mineral filler having an aspect ratio of less than 5, the mineral filler having an average equivalent spherical diameter in the range of about 0.1 to about 3.5 micrometers, and a saturated organic acid, salt thereof, or a mixture thereof, at a concentration of at least about 0.5% by weight of the mineral filler, the mineral filler and the polyacetal being combined at a weight ratio given by the formula:

$$W/W_p = [VF/(1-VF)] \cdot D/D_p$$

where Wf is the weight of the filler, Wp is the weight of the polymer, VF is the desired volume fraction of filler, in the range of about 0.01-0.3, Df is the density of the filler, and Dp is the density of the polymer.

heating the combination to a temperature above the melting point of the polyacetal to form a molten composition;

mixing the molten composition to provide a homogeneous melt; and,

cooling the molten composition.

DETAILED DESCRIPTION

This invention, through the incorporation of saturated organic acids, salts thereof, or mixtures thereof, into compositions comprising polyacetals and mineral fillers, results in improvements in properties over the unfilled polymer and filled polymers containing impact modifiers of the art. This invention increases stiffness at constant or increased toughness over the unmodified resin.

Polyacetal homopolymers, and copolymers formed from two or more aldehyde or cyclic ether monomers are suitable for the practice of the present invention including those which have been nucleated, pigmented, and otherwise modified according to practices common in the art. The polyacetals of this invention may include small amounts of common additives, typically less than 5% by weight, which may affect toughness or stiffness, including: stabilizers, antioxidants, mold release agents, lubricants, glass fibers, carbon black, plasticizers, pigments, and other well-known additives commonly employed in the art.

Polyacetals preferred for the practice of the present invention include polyoxymethylene homopolymer, or a copolymer thereof comprising up to 10 mol-% of alkylene radical repeat units having adjacent methylene groups.

(16)

WO 02/14429

PCT/US99/22531

Preferred copolymers include those formed by copolymerizing according to the teachings of the art formaldehyde or trioxane with cyclic ethers having 2-12 carbon atoms, preferably 1,3-dioxolane. Preferably said alkylene radical repeat units represent no more than 5 mol-%, most preferably not more than 2 mol-%, of the total polymer. Preferred polyoxymethylene copolymers are 5 dipolymers of formaldehyde and ethylene oxide where the quantity of ethylene oxide incorporated into the polymer is about 2 weight percent. The preferred polyoxymethylene homo- and copolymers for use in the compositions of the present invention are those with a number average molecular weight of about 10 20,000 to 100,000, more preferably 20,000 to 80,000 and most preferably 25,000 to 70,000 and those whose terminal hydroxyl groups have been end-capped by a chemical reaction to form ester or ether groups, preferably acetate or methoxy groups, respectively according to the teachings in U.S. Patent 2,768,994, *op.cit.*

Suitable inorganic fillers for use in this invention are those that do not 15 have significant off-gassing or decompose themselves or cause polyacetal to decompose at typical polyacetal processing conditions, including the time-temperature combinations of injection molding. These include, but are not limited to: calcium carbonate; oxides such as alumina, silica, and titanium dioxide; sulfates such as barium sulfate; titanates; kaolin clay and other silicates; 20 magnesium hydroxide, and carbon black. In the present invention, an aspect ratio (the average ratio of the largest to the smallest dimension of the filler particle) of less than about 5 avoids stress concentrations and part anisotropies. The preferred fillers are calcium carbonate and titanium dioxide.

The size of the filler particles is stated as the equivalent spherical diameter. 25 The equivalent spherical diameter is the diameter of a sphere having the same volume as the filler particle and may be determined by use of a Sedigraph 5100 (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA). The Sedigraph 5100 determines particle size by the sedimentation method, measuring the gravity-induced settling rates of different size particles in a liquid with known properties. 30 The rate at which particles fall through the liquid is described by Stokes' Law. The largest particles fall fastest, while the smallest particles fall slowest. The sedimentation rate is measured using a finely collimated beam of low energy X-rays which pass through the sample cell to a detector. The distribution of particle mass at various points in the cell affects the number of X-ray pulses reaching the detector. This X-ray pulse count is used to derive the particle size 35 distribution expressed as the percent mass at given particle diameters. Since particles rarely exhibit uniform shapes, each particle size is reported as an

(17)

WU 02/14429

PCT/US00/22531

"Equivalent Spherical Diameter", the diameter of a sphere of the same material with the same speed of sedimentation.

Suitable particles have equivalent spherical diameters in the range of about 0.1 to less than about 3.5 micrometers, most typically about 0.5-2 micrometers.

5 The size of the filler particles can affect the toughness and/or stiffness properties of the composition of the invention. Particles that are either too large or too small do not produce the benefits of the present invention. A suitable filler particle has a relatively narrow size distribution with particular emphasis on having a minimum number of particles much larger than the mean particle size.

10 It is believed that the improvements provided by the invention are related to achieving a distance distribution with a mean value in the range of about 0.1 μm - about 1.0 μm ; controlling of the interface between resin and filler, and maintaining continuity of the polymer phase. The nearest neighbor interparticle separation is controlled by the combination of filler size, filler loading, and adequate deagglomeration and dispersion of the filler. The polymer/filler
15 interface is controlled by the use of sufficient but not excessive amounts of the saturated organic acids and/or salts of the invention. The continuity of the polymer phase is determined by the volume loading of filler.

20 The relationship among mean nearest neighbor interparticle distance (IPD), filler size, d , and required filler loading, ϕ (as a volume fraction), is given approximately by the equation

$$\text{IPD} = d \cdot [(\pi/6\phi)^{1/3} - 1].$$

For example, it was found thereby that when the interparticle separation is taken to be 0.3 μm the maximum particle size cannot exceed 20 μm at volume fractions
25 less than 0.50. When the particles occupy about 50% by volume or more, however, the continuity of the polymer matrix is jeopardized. At particle sizes at or below about 0.1 micrometer, the required interparticle separation range is readily achieved at volume loadings well-below 50% provided that the particles can be deagglomerated and homogeneously dispersed which can be very difficult to achieve because of the very high surface forces binding the fine particles
30 together. Also, it is believed that the toughening effect observed in the practice of this invention depends upon the efficient debonding of the filler particle from the resin during impact deformation. The ability to debond decreases with particle size. It is therefore believed that at particle sizes much below 0.1 micrometers,
35 the conditions are no longer favorable for debonding, making these particles sizes unsuitable.

It is believed that the polymer/filler interfacial forces are mediated by one or more saturated organic acids or salts thereof. The requisite amount depends

(18)

WO 02/14429

PCT/US00/22531

upon the interfacial area -- e.g., the greater the interfacial area, the more organic acid or acid salt is required. The actual amount however will depend upon the size and shape of the particles and the volume loading of the particles.

It is found that the concentration of filler varies with filler size, increasing with increasing size in the suitable range. Thus, if the filler size is at the high end of the range, a higher concentration of filler is needed than if the filler size is at the lower end of the range. The suitable range is about 1 to about 30 vol. %, preferably about 5 to about 20 vol. %, and most preferably about 10 to about 20 vol. %. One of skill in the art will recognize, however, that at 1% filler loadings, polycrystalline compositions will exhibit minimal improvements in stiffness or impact resistance.

At filler loadings greater than approximately 30 vol. %, it becomes increasingly difficult to achieve a homogeneous distribution of non-agglomerated filler within the polymer matrix using ordinary methods of melt mixing.

Suitable saturated organic acids include aliphatic carboxylic acids having about 3-30 carbon atoms optionally substituted by one or more oxygen atoms or sulfur atoms. A suitable acid may optionally contain one or more aliphatic, aromatic, or functionalized side chains. Preferred organic acids include stearic acid. Inorganic salts of the suitable acids are equally suitable, including zinc stearate and the like. It is understood by one of skill in the art that an organic acid in combination with a mineral at elevated temperatures may form a salt therewith so that the acid added to the mixture in the process of the invention may or may not be present in the final product thereof. The organic acids or salts thereof are present at a concentration of at least 0.5% by weight on the weight of the filler. While there is no particular upper limit to concentration of organic acid, in one embodiment of the invention the concentration of organic acid or salt thereof is in the range of about 0.5 to about 4% by weight on the weight of the filler.

It is believed that a useful concentration of acid or acid salt in the composition of the invention corresponds to that at which the acid or salt forms a molecular monolayer on substantially all of the mineral filler surface. Any amount less than that will exhibit less than the optimal combination of properties while any amount more than that serves no function except to dilute the amount of polymer in the composition. The addition of about 2% by weight of stearic acid on the weight of the 0.7 μm CaCO_3 is optimal.

The composition of the invention is formed by coating a filler with a saturated organic acid or salt thereof, mixing the coated filler into the polycrystalline and pelletizing the product. The saturated organic acids or salts may be, but are not required to be, applied to the filler in a separate coating step prior to

(19)

WO 02/14429

PCT/US00/22531

processing with polymer. In a method, known in the art, for applying organic acid or salt coatings to mineral fillers, the acid or salt is dissolved in an appropriate solvent and mixed with the filler until it is all coated. The thus coated filler can then be separated from the solution and the remaining solvent removed by drying. In another method, the acid or acid salt, the filler and the polymer are combined at once. Mixing may further be achieved by dispersing the filler into a dispersion or solution of the polymer and the organic acid or salt thereof, followed by drying. Mixing may also be achieved in the melt, either in a batch mixer or a continuous extruder.

Preferably, the ingredients are dry-blended by tumbling followed by feeding in an extruder or batch mixer according to well-established methods of the art. Alternatively, the ingredients can be separately and continuously fed to one or more extruder zones by, for example, the use of weight loss feeders, all of the mixing being performed in the extruder; or the material may be added at once or in stages to a batch type melt blender and the composition formed therein.

In one embodiment of the invention, the ingredients are processed in a twin-screw co-rotating extruder to ensure good mixing. The extrudate is pelletized and subsequently molded into parts by injection molding. The pellets can also be compression molded or a molded or extruded sheet can be thermoformed into a complex shape. Other means known in the art may also be employed to form shaped articles of the composition of the invention.

It is convenient to combine the polyacetal polymer and filler according to a weight ratio determined by the respective densities thereof and the goal volume fraction of filler. The weight ratio is determined from the equation

$$W/W_p = [VF/(1-VF)] \cdot D/D_p$$

where W is the weight of the filler, W_p is the weight of the polymer, VF is the desired volume fraction of filler, in the range of about 0.01-0.3 as herein described, D_f is the density of the filler, and D_p is the density of the polymer. The density, D , is not the bulk density but the actual density of the material.

The present invention is further illustrated by the following specific embodiments which are not intended to be limiting thereon.

EXAMPLES

EXAMPLES 1-3 AND COMPARATIVE EXAMPLE A-J

In the following examples, Celcon® M270 polyacetal copolymer (Hoechst-Celanese) was melt blended with the types and concentrations of CaCO_3 shown in Table 2. All the fillers were obtained from Specialty Minerals Inc. The three stearic acid treated fillers were similarly surface treated. Melt blending was accomplished in a 28 mm co-rotating twin screw extruder (Werner & Pfleiderer,

(20)

WQ 02/14425

PCT/US10/22531

Ramsey, NJ) at barrel temperatures of 220°C. The extrudate was pelletized and the pellets were dried overnight at 60°C. The dried pellets were molded into test bars in a 6 oz., 150 ton Van Dorn injection molding machine equipped with a water-heated mold. The molding machine barrel temperatures were set at 220°C and the mold temperature was set at 60°C.

In Comparative Example A, Celcon® M270 was extruded and injection molded without filler.

All compositions were molded into dog-bone shaped tensile bars for determination of Young's modulus according to ASTM D638-95 (Type I specimen, 2" long gauge length; 1/2" wide; 1/8" thick) and flexural test bars (5" long, 1/2" wide, 1/8" thick) suitable for flexural testing according to ASTM D790 and for use in the notched Izod Impact Resistance test, ASTM D256. For Izod testing, the injection molded flexural test bars were divided into two 2-1/2" long pieces, one close to the gate and referred to as the "near end" and the other far from the gate and referred to as the "far end". The results are shown in Table 2.

The data of Table 2 shows that both stiffness and impact resistance are simultaneously enhanced with filler particles within a range of about 0.1 to less than about 3.5 microns. Table 2 shows that at filler sizes below this range, of 0.07 μm , and at 3.5 μm the Izod values did not increase. In addition, the Izod values did not increase with the uncoated Alkafil®

(21)

WO 02/14429

PCT/JP00/22531

Table 2

| | Filler in Colson® M270 | Sulfuric Acid Content? | Av Particle Size (microns) | Vol % | Lead Impact (J/m) Near End | Lead Impact (J/m) Far End | Young's Mod (MPa) | Flexural Mod (MPa) |
|-------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------------|-------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | | | | | | | | |
| Comp. Ex. A | | | | 0 | 52.3 | 52.3 | 2852 | 2770 |
| Comp. Ex. B | Ultra-Fine® | Yes | 0.07 | 5 | 46.5 | 52.3 | | |
| Comp. Ex. C | Ultra-Fine® | Yes | 0.07 | 10 | 22.0 | 32.0 | | |
| Comp. Ex. D | Ultra-Fine® | Yes | 0.07 | 20 | 32.0 | 32.0 | | |
| Example 1 | Super-Fine® 200 | Yes | 0.7 | 5 | 52.3 | 50.7 | 3094 | 3094 |
| Example 2 | Super-Fine® 200 | Yes | 0.7 | 10 | 44.6 | 53.9 | 3280 | 3280 |
| Example 3 | Super-Fine® 200 | Yes | 0.7 | 20 | 50.7 | 50.7 | 3368 | 3368 |
| Comp. Ex. E | Alkall | No | 0.7 | 5 | 46.5 | 50.7 | | |
| Comp. Ex. F | Alkall | No | 0.7 | 10 | 46.5 | 46.5 | | |
| Comp. Ex. G | Hi-Flow® 100 | Yes | 3.5 | 5 | 49.7 | 46.5 | | |
| Comp. Ex. H | Hi-Flow® 100 | Yes | 3.5 | 10 | 48.1 | 49.7 | | |
| Comp. Ex. I | Hi-Flow® 100 | Yes | 3.5 | 20 | 33.6 | 33.6 | | |
| Comp. Ex. J | Hi-Flow® 100 | Yes | 3.5 | 25 | 32.9 | 32.0 | | |

(22)

WO 02/14429

PC7/1510/2251

EXAMPLES 4, J AND COMPARATIVE EXAMPLES K, L

Delrin® 500P polyoxymethylene homopolymer was processed in the manner of Examples 1-3 except that the extruder was a 30 mm twin screw extruder. Flexural modulus was determined according to ASTM D790. Only the flexural bar centers were used for the Izod test. Results are shown in Table 3.

Table 3: Polyoxymethylene homopolymer

| Example | Filler | Stearic Acid Coated | Weight % | Flexural Modulus (MPa) | Izod, (J/m) |
|-----------------------|------------------|---------------------|----------|------------------------|-------------|
| Comparative Example K | | | | 2917 | 80.1 |
| Example J | Super-Pflex® 200 | Yes | 10 | 3028 | 85.4 |
| Comparative Example L | | | | 3117 | 69.4 |
| Example 5 | Super-Pflex® 200 | Yes | 10 | 3166 | 85.4 |

EXAMPLES 6-9 AND COMPARATIVE EXAMPLE M,N

The methods of Example 4 were employed except that the resin was a commercially available copolymer of polyoxymethylene incorporating 1 mol-% of ethylene oxide repeat units. The resin was characterized by a number average molecular weight of 28,300 Da and a weight average molecular weight of 99,200 Da, as determined by gel permeation chromatography following the general procedures outlined in ASTM D5296-92 employing hexafluoroisopropanol as the solvent. Results are shown in Table 4.

Table 4: Polyacetal Copolymer

| Example | Filler | Stearic Acid Coated | Weight % | Flexural Modulus MPa | Izod, J/m |
|-----------------------|------------------|---------------------|----------|----------------------|-----------|
| Comparative Example M | | | | 2352 | 69.4 |
| Example 6 | Super-Pflex® 200 | Yes | 10 | 2621 | 74.8 |
| Example 7 | Super-Pflex® 200 | Yes | 20 | 2828 | 80.1 |
| Example 8 | Super-Pflex® 200 | Yes | 30 | 3055 | 69.4 |
| Example 9 | Super-Pflex® 200 | Yes | 40 | 3779 | 53.4 |
| Comparative Example N | Super-Pflex® 200 | Yes | 50 | 4566 | 42.7 |

(23)

WU 02/14429

PCT/JP02/2531

CLAIMS

We claim:

1. A composition comprising a polyacetal polymer comprising polyoxymethylene and up to 10 mol-% of repeat units comprising oxyalkylene radicals having adjacent methylene units, about 1%-30% by volume of a mineral filler having an aspect ratio of 5 or less, the filler having an average equivalent spherical diameter in the range of about 0.1 to less than about 3.5 micrometers, and a saturated organic acid, salt thereof, or a mixture thereof, at a concentration of at least about 0.5% by weight of the mineral filler, said repeat units.
2. The composition according to Claim 1 wherein the composition comprises about 5-20% by volume of a mineral filler.
3. The composition according to Claim 1 wherein the composition comprises about 10-20% by volume of a mineral filler.
4. The composition according to Claim 1 wherein the average equivalent spherical diameter is about 0.5 to about 2 micrometers.
5. The composition according to Claim 1 wherein the concentration of saturated organic acid, salt thereof, or mixture thereof is in the range of about 0.5-4%.
6. The composition according to Claim 1 wherein the saturated organic acid, salt thereof, or mixture thereof comprises one or more saturated fatty acids, salts thereof, or a mixture thereof.
7. The composition according to Claim 6 wherein the saturated fatty acid is stearic acid.
8. The composition according to Claim 4 wherein the saturated organic acid is stearic acid at a concentration of about 2% by weight on the weight of the filler.
9. The composition according to Claim 1 wherein the inorganic filler is calcium carbonate.
10. The composition of Claim 1 wherein the repeat units comprising oxyalkylene radicals having adjacent methylene units are ethylene oxide repeat units.
11. The composition of Claim 1 wherein the polyacetal polymer is a polyoxymethylene homopolymer.
12. A shaped article comprising the composition of Claim 1.
13. A process for forming a composition, comprising the steps of combining a polyacetal polymer comprising polyoxymethylene and up to 10 mol-% of repeat units comprising oxyalkylene radicals having adjacent methylene units, with a mineral filler having an aspect ratio of less than 5, the

(24)

WO 02/14429

PCT/JP00/2531

mineral filler having an average equivalent spherical diameter in the range of about 0.1 to about 3.5 micrometers, and a saturated organic acid, salt thereof, or a mixture thereof, at a concentration of at least about 0.5% by weight of the mineral filler, the mineral filler and the polyacetal being combined at a weight ratio given by the formula:

$$W/W_p = [VF/(1-VF)] \cdot D_f/D_p$$

where Wf is the weight of the filler, Wp is the weight of the polymer, VF is the desired volume fraction of filler, in the range of about 0.01-0.3, Df is the density of the filler, and Dp is the density of the polymer;

- 10 herein the combination to a temperature above the melting point of the polyacetal to form a molten composition;
 mixing the molten composition to provide a homogeneous melt; and,
 cooling the molten composition.

14. The process of Claim 13 wherein VF is in the range of about
 15 0.10-0.20.

15. The process of Claim 13 wherein the average equivalent spherical
 diameter is about 0.5-2 micrometers.

16. The process of Claim 15 wherein the saturated organic acid, salt
 20 thereof, or mixture thereof comprises saturated fatty acids, salts thereof, or a mixture thereof.

17. The process of Claim 15 wherein the saturated organic acid is stearic
 acid at a concentration of about 2% by weight on the weight of the filler.

18. The process of Claim 16 wherein the saturated fatty acid is stearic
 acid.

25 19. The process of Claim 13 wherein the inorganic filler is calcium
 carbonate.

20. The process of Claim 13 wherein the repeat units comprising
 oxyalkylene radicals having adjacent methylene units are ethylene oxide units.

21. The process of Claim 13 wherein the polyacetal polymer is a
 30 polyoxymethylene homopolymer.

(25)

【手続補正書】

【提出日】2002年(2002)8月29日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】

ポリオキシメチレンおよび隣接するメチレン単位を有するオキシアルキレン基を含む繰返し単位を10モル%まで含むポリアセタールポリマー、約0.1から約3.5マイクロメートル未満の範囲の球相当平均直径を有し、5以下のアスペクト比を有する鉱物充填材約1体積%～30体積%、並びに前記鉱物充填材の重量で少なくとも約0.5質量%の濃度での飽和カルボン酸、その塩、またはそれらの混合物を含むことを特徴とする組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項5】

前記飽和カルボン酸、その塩、またはそれらの混合物の濃度が約0.5～4%の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項6】

前記飽和カルボン酸、その塩、またはそれらの混合物が1種以上の飽和脂肪酸、その塩、またはそれらの混合物を含むことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項8】

前記飽和カルボン酸が前記充填材の重量基準で約2質量%の濃度でのステアリン酸であることを特徴とする請求項4に記載の組成物。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項13

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項13】

組成物を形成するための方法であって、ポリオキシメチレンおよび隣接するメチレン単位を有するオキシアルキレン基を含む繰返し単位を10モル%まで含むポリアセタールポリマーを、約0.1～約3.5マイクロメートルの範囲の球相当平均直径を有し、5未満のアスペクト比を有する鉱物充填材、および前記鉱物充填材の重量で少なくとも約0.5質量%の濃度での飽和カルボン酸、その塩、またはそれらの混合物と組み合わせる工程であり、かつ前記鉱物充填材および前記ポリアセタールが次式

$$W_f/W_p = [VF / (1 - VF)] \cdot D_f / D_p$$

(26)

(式中、 W_f は前記充填材の重量であり、 W_p は前記ポリマーの重量であり、 V_F は約0.01～0.3の範囲内の充填材の望ましい体積分率であり、 D_f は前記充填材の密度であり、そして D_p は前記ポリマーの密度である。)により与えられる重量比で組み合わせられる工程と、

前記ポリアセタールの融点より上の温度に前記組合せ物を加熱して熔融組成物を形成する工程と、

前記熔融組成物を混合して均質な熔融物を提供する工程と、

前記熔融組成物を冷却する工程と

を含むことを特徴とする方法。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項16

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項16】

前記飽和カルボン酸、その塩、またはそれらの混合物が飽和脂肪酸、その塩、またはそれらの混合物を含むことを特徴とする請求項15に記載の方法。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項17

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項17】

前記飽和カルボン酸が前記充填材の重量基準で約2質量%の濃度でのステアリン酸であることを特徴とする請求項15に記載の方法。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

適切な飽和有機酸には、1以上の酸素原子またはイオウ原子によって任意に置換された約6から30までの炭素原子を有する脂肪族カルボン酸が含まれる。適切な酸は1種または複数の脂肪族、芳香族、または官能性側鎖を任意に含有してもよい。好ましい有機酸にはステアリン酸が含まれる。ステアリン酸亜鉛などをはじめとする、適切な酸の無機塩は同等に適切である。高温で鉱物と組み合わせた有機酸はそれと塩を形成するかもしれないし、その結果、本発明の方法で混合物に添加された酸はその最終生成物中に存在するかもしれないしまたは存在しないかもしれないことは、当業者によって理解される。有機酸またはその塩は、充填材の重量基準で少なくとも0.5質量%の濃度で存在する。有機酸の濃度に特定の上限はないが、本発明の一実施態様では、有機酸またはその塩の濃度は充填材の重量基準で約0.5から約4質量%の範囲にある。

(27)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | | |
|---|--|--|
| Prior art Application No. PC 1, 05 00/22531 | | |
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L59/00 C08K13/02 C08K9/04 C08K5/09 C08K3/26 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED (Mandatory documents searched) (Classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08K C08L | | |
| Documentation searched other than mandatory documents to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to class. No. | |
| A | GB 1 297 548 A (CELANESE CORP.) 22 November 1972 (1972-11-22) page 4, line 18 - page 5, line 12 --- | 1 |
| A | EP 0 340 931 A (POLYPLASTICS CO) 8 November 1989 (1989-11-08) claim 1 --- | 1 |
| X | GB 1 123 358 A (HOECHST AG) 14 August 1968 (1968-08-14) claim 1; table 1 --- | 1-21 |
| X | JP 01 170641 A (POLYPLASTICS CO) 5 July 1989 (1989-07-05) example 8 --- | 1-21 |
| -/- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are filed in the continuation of part C. | | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. |
| * Symbol categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may have priority claims or which is cited to establish the prior art of another document or other special reason (see 1977/01/01) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other event "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date (where) | | "I" later document published after the international filing date in priority date and in conflict with the applicant's claim to be granted the priority or claim underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other cited documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document prior art of the same patent family |
| Date of first published description of the international search: 19 Apr 11 2001 | | Date of mailing of the international search report: 27/04/2001 |
| Name and mailing address of the ISA: European Patent Office, P.O. Box 2911, D-6000 Bonn 2 Tel. (+31-70) 540-0000, Telex 551 500 01 Fax (+31-70) 540-0000 | | Authorized officer: Hoffmann, K |

Form PCT/ISA/216 (second sheet) (July 1997)

(28)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|----------------------|
| Category* | Details of documents, with indications, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim 1b |
| X | US 4 456 710 A (LUEBERS HALTER ET AL) 26 June 1984 (1984-06-26) claims 1-29 | 1 |

Form PCT/ISA/210 (continued from sheet 1) (July 1992)

(29)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Division on Patent Family Members

International Application No.

PC/US 00/22531

| Foreign documents cited to search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| GB 1297548 A | 22-11-1972 | AT 296607 B | 15-01-1972 |
| | | BE 759207 A | 21-05-1971 |
| | | CH 535806 A | 15-04-1973 |
| | | DE 2056691 A | 27-05-1971 |
| | | DK 154148 B | 17-10-1988 |
| | | ES 385713 A | 01-04-1973 |
| | | FR 2069816 A | 03-09-1971 |
| | | JP 48017378 B | 29-05-1973 |
| | | NL 7016873 A, B | 25-05-1971 |
| | | SE 386196 B | 02-08-1976 |
| | | ZA 7007466 A | 28-06-1972 |
| EP 0340931 A | 08-11-1989 | JP 1263145 A | 19-10-1989 |
| | | JP 8026207 B | 13-03-1996 |
| | | AT 86274 T | 15-03-1993 |
| | | BR 8901804 A | 28-11-1989 |
| | | CA 1333507 A | 13-12-1994 |
| | | DE 68905067 D | 08-04-1993 |
| | | DE 68905067 T | 17-06-1993 |
| | | KR 9210612 B | 12-12-1993 |
| | | US 5106896 A | 21-04-1992 |
| GB 1123358 A | 14-08-1968 | DE 1544921 A | 06-02-1969 |
| | | FR 1496337 A | 21-12-1967 |
| | | SE 325416 B | 29-06-1970 |
| JP 01170641 A | 05-07-1989 | JP 8030137 B | 27-03-1996 |
| US 4456710 A | 26-06-1984 | DE 3151814 A | 07-07-1983 |
| | | AT 19260 T | 15-05-1986 |
| | | CA 1208941 A | 10-06-1986 |
| | | DE 3270693 D | 22-05-1986 |
| | | EP 0083084 A | 06-07-1983 |
| | | JP 1662366 C | 19-05-1992 |
| | | JP 3026222 B | 10-04-1991 |
| | | JP 58118844 A | 15-07-1983 |

Form PCT/US 00/22531 (Rev. 10/93)

(30)

フロントページの続き

(72)発明者 マーク ゲイリー ウェインバーグ

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン チャペルレスト レーン 5

(72)発明者 エドマンド アーサー フレックスマン

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン クレストフィールド ロード 1
0

Fターム(参考) 4F071 AA40 AB03 AB18 AB21 AB24 AB26 AB30 AC09 AD02 AD06

AE17 AE22 BA01 BB03 BB05 BC01 BC03

4J002 CB001 DA036 DE076 DE136 DE146 DE236 DG046 DJ016 DJ036 EF057

FB236 FD016

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.